

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 36 16 168 A1

⑤① Int. Cl. 4:
C07 F 9/30
C 09 K 21/00
B 22 C 1/16

②① Aktenzeichen: P 36 16 168.3
②② Anmeldetag: 14. 5. 86
②③ Offenlegungstag: 19. 11. 87

Beibehaltung

DE 36 16 168 A1

⑦① Anmelder:
Chemische Fabrik Budenheim Rudolf A. Oetker, 6501
Budenheim, DE

⑦② Erfinder:
Sommer, Klaus, Prof. Dr., 6702 Bad Dürkheim, DE;
Dorn, Karlheinz, Dipl.-Chem. Dr., 6501 Budenheim,
DE; Scheuer, Gerhard F., Dipl.-Chem. Dr., 6500
Mainz, DE; Götzmann, Karl, 6501 Budenheim, DE

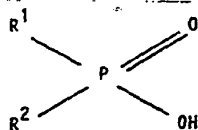
⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE-PS 24 18 348
BE 8 75 530

DE-Buch: Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr.
und Berlin: Gmelins Handbuch der anorganischen
Chemie: System Nr. 27, 1939, S.394;
System Nr. 28, 1961, S.1119-1121;

⑤④ Magnesium- und Calcium-phosphinate und damit gebundene basische Feuerfestrohstoffe

Es werden Magnesium- und Calcium-Salze von Phosphin-
säuren der allgemeinen Formel

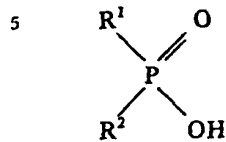


in der R¹ und R² verschiedene oder gleiche funktionelle
Gruppen bedeuten, und deren Herstellung beschrieben.
Diese Phosphinate eignen sich in hervorragender Weise als
Binder in basischen Feuerfestrohstoffen wie Magnesium-
oxid, Calciumoxid, Dolomit, Olivin, Forsterit und deren Mi-
schungen.

DE 36 16 168 A1

Patentansprüche

1) Magnesium- und Calciumsalze von Phosphinsäuren der allgemeinen Formel



in der R¹ und R² die Bedeutung H, CH₃, C₂H₅, HOCH₂, HOC₂H₄, HOC₃H₆, CH₂COOH und CH(OH)COOH haben.

R¹ und R² können sowohl übereinstimmen, als auch unterschiedliche Bedeutung aufweisen.

2) Basische Feuerfestrohstoffe, bestehend aus Magnesiumoxid, Calciumoxid, Dolomit, Olivin, Forsterit oder deren Mischungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Binder Magnesium- und Calciumphosphinate nach Anspruch 1) in Mengen von 0,3 bis 5% enthalten.

Beschreibung

20 Für die chemische Bindung inerte, kiesel säure- und aluminiumoxidhaltiger Rohstoffe können saure Phosphatbindemittel wie Phosphorsäure, Monoaluminiumphosphat usw. eingesetzt werden.

Wegen der spontanen Reaktion solcher sauren Bindemittel mit den Rohstoffen ist dies bei basischen Feuerfestmaterialien nicht möglich. Ideal geeignete chemische Bindemittel für basische Feuerfestrohstoffe wie Magnesiumoxid, Olivin usw. sind bis heute nicht bekannt. Man verwendet zur Herstellung chemisch gebundener 25 feuerfester Steine und Massen aus basischen Rohstoffen überwiegend Bindemittel wie Wassergläser und Alkalipolyphosphate.

Mit diesen Bindemitteln lassen sich die Schwierigkeiten einigermaßen überwinden, jedoch sind solche verarbeitungsgerecht hergestellte Mischungen nur kurze Zeit lagerfähig, bzw. die Festigkeiten der damit hergestellten Steine verringern sich mit zunehmender Lagerzeit beträchtlich.

30 Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Nachteil dieser Bindemittel liegt in deren Gehalt an Alkalioxid. Dieser Alkaligehalt wirkt in diesen feuerfesten Baustoffen als Flußmittel und setzt die Feuerfestigkeit dieser Baustoffe herab. Durch das frühzeitige Auftreten von Glasphasen bei relativ niedrigen Anwendungstemperaturen wird auch die Temperaturwechselbeständigkeit solcher Baustoffe vermindert.

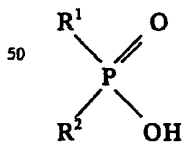
Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, chemische Bindemittel für basische Rohstoffe zu beschaffen, die diese Nachteile nicht aufweisen. Bisher ist ein solches Bindemittel jedoch nicht bekannt geworden.

Die vorliegende Erfindung beschreibt nun solche chemische Bindemittel, d. h. alkalifreie Produkte, welche bei normalen Umgebungstemperaturen nur langsam mit basischen Feuerfestrohstoffen reagieren und ausreichende Bindeergebnisse aufweisen.

Bei der Entwicklung dieses Produktes sind wir von der Überlegung ausgegangen, daß ein solches Bindemittel 40 wasserlöslich sein muß, in alkalischem Medium beständig ist und filmbildende Eigenschaften aufweist, damit genügend hohe Grünfestigkeiten erzielt werden. Das Bindemittel sollte darüberhinaus bei Temperaturerhöhung mit den basischen Rohstoffen in Reaktion treten und bei Temperaturbeanspruchung weder giftige noch sonstige schädliche Zersetzungsprodukte bilden.

Es wurde nun gefunden, daß neutrale und basische Magnesium- und Calciumsalze von Phosphinsäuren ausgezeichnete Bindungseigenschaften für basische Feuerfestrohstoffe besitzen.

Die vorliegende Erfindung beschreibt Magnesium- und Calciumsalze von Phosphinsäure der allgemeinen Formel



55 in der R₁ und R₂ die Bedeutung H, CH₃, C₂H₅, HOCH₂, HOC₂H₄, HOC₃H₆, CH₂COOH und CH(OH)COOH haben.

R¹ und R² können sowohl übereinstimmen, als auch unterschiedliche Bedeutung aufweisen.

Die Magnesium- und Calcium-phosphinate erhält man durch Neutralisieren von Lösungen der entsprechenden Phosphinsäuren mit wäßrigen Aufschlämmungen von Magnesium- oder Calciumhydroxid bzw. Magnesium- oder Calciumoxid und Konzentrieren durch Verdampfung des Wassers bei Normal- oder Unterdruck. Zur 60 Neutralisation ist es zweckmäßig, Reaktionstemperaturen um 50° C einzuhalten, um die Umsetzung hinreichend schnell durchführen zu können.

Ein weiteres Ziel dieser Erfindung sind unter Zusatz dieser Magnesium- und Calcium-Phosphinate hergestellte Feuerfestmaterialien. Solch Feuerfestmaterialien sind: Magnesiumoxid, Calciumoxid, Dolomit, Olivin und 65 Forsterit oder deren Mischungen.

Beispiel 1:

88 g 75%ige hypophosphorige Säure und 170 g 37%iges Formaldehyd werden unter Rühren 30 min auf 50°C erwärmt. Dann steigert man allmählich die Temperatur auf 80° und hält 2 h bei dieser Temperatur. Im Vakuum wird auf die Hälfte eingengt, wobei auch überschüssiges Formaldehyd entfernt wird. Anschließend neutralisiert man unter Kühlen und kräftigem Rühren durch Zugabe von rund 20 g Magnesiumoxid. Die Lösung wird, falls erforderlich, mit Aktivkohle entfärbt, filtriert und im Vakuum eingengt, wobei sich das Magnesium-hydroxymethylphosphinat als weißes Pulver abscheidet. Nach Trocknen im Vakuum zeigt es folgende Analysenwerte:

C: 17,7%, Mg: 8,9%, P: 22,9%

Beispiel 2:

Verfährt man analog Beispiel 1, neutralisiert jedoch mit 29 g Calciumhydroxid, so erhält man das Calciumsalz der Bis-(hydroxymethyl)-phosphinsäure, das folgende Analyse zeigt:

C: 16,2%, Ca: 14,0%, P: 21,2%

Beispiel 3:

81 g Methylphosphonigsäure werden in 50 ml Wasser gelöst und mit 165 g 37%igem Formalin unter Rühren und Kühlen versetzt. Man steigert die Temperatur allmählich auf 75°C und hält 3 h bei dieser Temperatur. Anschließend wird wie in Beispiel 1 weiterverfahren.

Analyse: C: 19,6%, Mg: 10,3%, P: 25,2%

Beispiel 4:

93 g Dimethylphosphinsäure werden in 80 ml Wasser gelöst und vorsichtig durch Zugabe von 29 g Magnesiumhydroxid neutralisiert. Nach Aufarbeiten nach Beispiel 1 erhält man ein weißes Pulver folgender Zusammensetzung:

C: 23,0%, Mg: 11,2%, P: 29,7%

Beispiel 5:

Aus Dimethylphosphinsäure und Kalkmilch erhält man in analoger Verfahrensweise zu Beispiel 4 Calciumdimethylphosphinat.

Beispiel 6:

123 g Hydroxyethyl-methyl-phosphinsäure ergeben bei Neutralisation mit 29 g Magnesiumhydroxid nach Trocknen das Magnesiumphosphinat folgender Zusammensetzung:

C: 27,6%, Mg: 9,2%, P: 23,6%

Beispiel 7:

88 g 75%ige hypophosphonige Säure werden mit 85 g 37%iger Formalinlösung 2 h bei 50°C gehalten und anschließend 20 min auf 75°C erwärmt. Man läßt abkühlen, versetzt mit 150 g Glyoxylsäure (50%) und hält nochmals 2 h bei 75°C. Nach Neutralisation mit Magnesiumoxid wird mit Aktivkohle entfärbt und eingengt. Das trockene Reaktionsprodukt zeigt folgende Zusammensetzung:

C: 18,3%, Mg: 12,3%, P: 15,8%

Beispiel 8: (Vergleichsbeispiel)

Aus einer handelsüblichen China-Sintermagnesia wird nachfolgende Versatzmischung für eine Stampfmasse hergestellt und gemischt:

65 Gew.% Körnung 1—3 mm;

10 Gew.% Körnung 0—1 mm;

23 Gew.% Mehl DIN 70 und

2 Gew.% feuerfester Ton DIN 70.

Zu der trocken vorgemischten Rohstoffmischung werden 2 Gew.% pulverförmiges Na-polyphosphat gegeben und nach Homogenisierung der Mischung soviel Wasser, daß die Gesamtfeuchte 5% beträgt. Aus dieser Stampfmasse werden auf der Fischer-Ramme Probekörper von Ø 50 mm x 50 mm hergestellt. Die Verdichtung erfolgt durch je 10 Schläge beidseitig. Das Ergebnis der Prüfungen dieser Probekörper ist in den nachfolgenden Tabellen 1—3 dargestellt.

Beispiel 9:

Die gleiche Versatzmischung aus China-Sintermagnesia wie in Beispiel 1 beschrieben, wird anstelle von Na-polyphosphat mit 2,5% Magnesiumsalz der Dimethylolphosphinsäure (nach Beispiel 1) versetzt, mit Wasser auf eine Gesamtfeuchte von 5% gebracht und wie bei Beispiel 1 beschrieben zu Probekörpern verarbeitet. Auch hier sind die Prüfungsergebnisse in den nachfolgenden Tabellen 1–3 enthalten.

Beispiel 10:

Bei diesem Beispiel werden nach der unter 1 und 2 beschriebenen Arbeitsweise aus China-Magnesiasinter Probekörper hergestellt, jedoch unter Verwendung von 3,5% Magnesiumsalz der Dimethylolphosphinsäure (nach Beispiel 1).

Beispiel 11:

Aus den gleichen Rohstoffen und nach gleicher Arbeitsweise wie in Beispiel 8 beschrieben, wird eine Preßmasse mit einer Gesamtfeuchte von 3% hergestellt. Aus dieser Masse werden die Probekörper ($\varnothing 50 \text{ mm} \times h 50 \text{ mm}$) auf einer Laborpresse mit einem Preßdruck von 50 N/mm^2 hergestellt. Die Tabellen 1–3 enthalten das Ergebnis der durchgeführten Prüfungen.

Beispiel 12:

Auch bei diesem Beispiel wird die Preßmasse mit den Rohstoffen und nach der Arbeitsweise von Beispiel 9 mit einer Gesamtfeuchte von 3% hergestellt und auf der Laborpresse mit einem Preßdruck von 50 N/mm^2 zu Probekörpern verarbeitet. Die Prüfungsergebnisse sind ebenfalls in den Tab. 1–3 enthalten.

Tabelle 1

Kaltdruckfestigkeiten von Stampfmassen und Steinen aus China-Sintermagnesia N/mm^2

Beispiel	Raumgewicht	120°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1400°C
8	2,65	19,5	19,5	20,5	18,5	14,0	11,0	14,5	14,5
9	2,51	28,0	26,5	26,5	23,0	19,0	14,5	12,0	12,5
10	2,58	30,0	29,0	26,5	27,5	20,5	17,0	15,5	13,5
11	2,76	31,0	32,5	34,5	34,0	28,5	24,0	27,0	45,0
12	2,78	39,5	45,0	51,0	48,5	39,5	27,5	27,5	40,0

Tabelle 2

Druckerweichung von Stampfmassen aus China-Sintermagnesia
Belastung $0,05 \text{ N/mm}^2$ – nicht vorgebrannt

	t 0	t 0,5	t 1,0	t 2,0	t 3,0	Dehnung bei $t=0$
Beispiel 8	960°C	1175°C	1250°C	1400°C	–	1,15 %
Beispiel 9	1010°C	1300°C	1440°C	1515°C	1550°C	1,08 %
Beispiel 10	1010°C	1285°C	1365°C	1490°C	1530°C	0,92 %
China-Sinter ohne Bindemittel	1120°C	1240°C	1295°C	1410°C	1495°C	0,96 %

Druckerweichung von Steinen aus China-Sintermagnesia
Belastung bei $0,2 \text{ N/mm}^2$ – vorgebrannt bei 1500°C

Beispiel 11	1230°C	1355°C	1480°C	–	–	1,43 %
Beispiel 12	1280°C	1420°C	1485°C	1520°C	1525°C	1,39 %
China-Sinter ohne Bindemittel	1280°C	1400°C	1435°C	1470°C	1480°C	1,57 %

Tabelle 3

Festigkeiten von Probekörpern aus Sintermagnesia
nach Lagerung der fertigen Masse vor der Probekörperherstellung

	sofort verpreßt	2 h gelagert	4 h gelagert	6 h gelagert
Beispiel 8	100 %	55 %	60 %	67 %
Beispiel 9	100 %	94 %	91 %	73 %

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

In einem Laborzwangsmischer wurden nachfolgende Kornfraktionen einer handelsüblichen Korea-Sintermagnesia vorgemischt:

65 Gew.% Körnung 1–3 mm,

23 Gew.% Mehl DIN 70 und

10 Gew.% Körnung 0–1 mm,

2 Gew.% feuerfester Ton.

Zu diesem trockenen Gemisch wurden 2 Gew.% pulverförmiges Na-polyphosphat gegeben, homogenisiert und dann durch Zugabe von 7% Wasser eine Stampfmasse hergestellt. Aus dieser Stampfmasse wurden Probekörper durch Verdichtung auf der Fischer-Ramme mit 2×10 Schlägen, beidseitig, geformt. Die Prüfungsergebnisse dieser Probekörper sind in den Tabellen 4–6 enthalten.

Beispiel 14:

Nach der gleichen Arbeitsweise wie unter Beispiel 13 beschrieben und mit den gleichen Rohstoffen wurden Probekörper hergestellt. Anstelle von Na-polyphosphat wurden jedoch 2,5% Magnesiumsalz der Methylhydroxymethylphosphinsäure als Bindemittel verwendet.

Auch zu diesem Beispiel finden sich die Prüfungsergebnisse in den Tabellen 4–6.

Beispiel 15:

Dieses Beispiel entspricht in allen Einzelheiten dem vorstehenden Beispiel 14, jedoch wurden diesmal 3,5% Magnesiumsalz der Methylhydroxymethylphosphinsäure als Bindemittel verwendet. Die Ergebnisse der Prüfungen finden sich in den Tabellen 4–6.

Tabelle 4

Kaltdruckfestigkeiten von Stampfmassen aus Korea-Sintermagnesia N/mm²

	Raum- gewicht	120°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1400°C
Beispiel 13	2,32	15,0	13,0	13,5	11,5	9,0	6,0	8,5	9,0
Beispiel 14	2,36	20,5	19,5	18,5	16,0	12,5	9,5	9,5	9,5
Beispiel 15	2,46	22,5	23,5	22,5	21,0	16,5	12,5	12,0	10,0

Tabelle 5

Druckerweichung von Stampfmassen aus Korea-Sintermagnesia
Belastung 0,05 N/mm² – nicht vorgebrannt

	t 0	t 0,5	t 1,0	t 2,0	t 3,0	Dehnung bei t 0
Beispiel 13	940°C	1080°C	1140°C	1290°C	1430°C	1,14 %
Beispiel 14	1010°C	1270°C	1390°C	1485°C	1525°C	0,96 %
Beispiel 15	1010°C	1320°C	1385°C	1450°C	1490°C	0,93 %
Korea-Sinter- magnesia ohne Bindemittel	1060°C	1240°C	1290°C	1390°C	1455°C	0,93 %

Tabelle 6

Festigkeiten von Probekörpern aus Korea-Sintermagnesia
nach Lagerung der fertigen Masse vor der Probekörperherstellung

	sofort verpreßt	nach 2 h	4 h gelagert	6 h gelagert
Beispiel 13	100 %	22 %	22 %	35 %
Beispiel 14	100 %	92,5 %	82,5 %	77,5 %

Beispiel 16 (Vergleichsbeispiel)

Aus einer reinen, hochwertigen Sintermagnesia (Seewasser) wurde ein Stampfmassenversatz aus folgenden Kornfraktionen gemischt:
60 Gew.% Körnung 1—6 mm, 15 Gew.% Körnung 0—1 mm,
25 Gew.% Mehl DIN 70.

Dieser trockenen Rohstoffmischung wurden 2 Gew.% pulverförmiges Na-polyphosphat zugesetzt und homogen untergemischt. Durch Zugabe von 4% Wasser wurde eine Stampfmasse hergestellt, aus der auf der Fischer-Ramme Probekörper geformt wurden. Die Verdichtung wurde durch je 10 Schläge, beidseitig, vorgenommen.

Beispiel 17:

Auf die gleiche Weise und mit dem gleichen Rohstoff wie unter Beispiel 16 beschrieben, wurde eine Stampfmasse hergestellt und zu Probekörpern verarbeitet. Als Bindemittel wurde lediglich 2,5% Magnesiumsalz einer Mischung aus Dimethylolphosphinsäure, Dimethylphosphinsäure und Hydroxethyl-methyl-phosphinsäure anstelle von Alkalipolyphosphat verwendet.

Beispiel 18:

Entspricht in allen Einzelheiten Beispiel 17, bis auf die Bindemittelmenge, die in diesem Beispiel 3,5% betrug.

Beispiel 19:

Dieses Beispiel entspricht Beispiel 16 mit dem Unterschied, daß die Gesamtfeuchte nur 3% betrug und die Probekörper auf einer Laborpresse mit einer Verdichtung von 50 N/mm² geformt wurden.

Beispiel 20:

Dieses Beispiel entspricht in allem dem Beispiel 17, jedoch wurde auch hierbei nur mit 3% Gesamtfeuchte gearbeitet und die Probekörper auf einer Laborpresse mit einem Druck von 50 N/mm² hergestellt.

Die Prüfungsergebnisse zu diesen Beispielen finden sich in den Tabellen 7 und 8.

Tabelle 7

Kaltdruckfestigkeiten von Stampfmassen und Steinen aus Magnesiasinter N/mm²

	Raum- gewicht	120°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C	1400°C
Beispiel 16	2,89	42,0	45,5	49,0	44,5	28,0	37,0	43,5	32,5
Beispiel 17	2,94	47,5	47,5	49,5	52,5	38,5	36,5	36,0	36,0
Beispiel 18	3,01	40,0	38,0	36,5	42,0	28,5	28,5	27,5	28,0
Beispiel 19	2,98	46,0	48,5	56,5	60,0	56,5	49,5	47,0	46,0
Beispiel 20	3,10	68,0	75,0	77,0	68,5	63,0	54,0	47,5	48,5

Tabelle 8

Druckerweichung von Stampfmassen aus Magnesiasinter
Belastung 0,05 N/mm² – nicht vorgebrannt

	t 0	t 0,5	t 1,0	t 2,0	t 3,0	Dehnung bei $t=0$
Beispiel 16	1010°C	1330°C	1500°C	1590°C	1630°C	1,42 %
Beispiel 17	1060°C	1325°C	1490°C	1595°C	1680°C	1,19 %
Beispiel 18	1060°C	1370°C	1430°C	1560°C	1640°C	1,17 %
Magnesiasinter ohne Bindemittel	980°C	1200°C	1285°C	1390°C	–	1,32 %

Druckerweichung von Steinen aus Magnesiasinter
Belastung 0,2 N/mm² – vorgebrannt bei 1500°C

Beispiel 19	1370°C	1475°C	1495°C	1500°C	–	1,56 %
Beispiel 20	1330°C	1525°C	1555°C	1570°C	–	1,53 %
Magnesiasinter ohne Bindemittel	1280°C	1395°C	1455°C	1515°C	1545°C	1,55 %

Beispiel 21 (Vergleichsbeispiel)

Hier handelt es sich um die Herstellung einer Stampfmasse aus norwegischem Olivin. Der Versatz wurde in diesem Fall aus folgenden Rohstoffen und Körnungen gemischt:

80 Gew.% Olivin Körnung 0–3 mm,

20 Gew.% Magnesiasinter (Korea) 0–0,5 mm.

Die Mischung wurde mit 2 Gew.% Na-polyphosphat versetzt und mit 5% Wasser angefeuchtet.
Die Probekörper wurden auf der Fischer-Ramme mit 2 × 10 Schlägen, beidseitig, verdichtet.

Beispiel 22:

Entspricht bis auf den Zusatz von Na-polyphosphat dem Beispiel 21. Anstelle von Na-polyphosphat wurde 2,5% Ca-salz der Methylhydroxymethylphosphinsäure eingesetzt.

Die Prüfungsergebnisse zu diesen beiden Beispielen finden sich in den Tabellen 9 und 10.

In analoger Weise können die Magnesium- bzw. Calcium-Salze der übrigen beanspruchten Phosphinsäuren verwendet werden, wobei ähnliche Ergebnisse erzielt werden.

Tabelle 9

Kaltdruckfestigkeiten von Stampfmassen aus norweg. Olivin N/mm²

	Raumgewicht	120°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	1200°C
Beispiel 21	2,55	22,0	21,0	19,0	12,5	12,0	11,0	7,5
Beispiel 22	2,66	35,0	37,0	37,5	30,5	19,0	16,5	12,0

Tabelle 10

Druckerweichung von Stampfmassen aus norweg. Olivin
Belastung 0,05 N/mm² – nicht vorgebrannt

	t 0	t 0,5	t 1,0	t 2,0	t 3,0	Dehnung bei $t=0$
Beispiel 21	880°C	1105°C	1240°C	1465°C	1560°C	0,94 %
Beispiel 22	1010°C	1140°C	1250°C	1440°C	1560°C	1,02 %

- Leerseite -

MicroPatent® Family Lookup

Stage 1 Patent Family - "Complex"		Priorities and Applications	
CC DocNum	KD PubDate	CC AppNum	KD AppDate
<input type="checkbox"/> DE 3616168	A1 19871119	DE 3616168	A 19860514
<input type="checkbox"/> DE 3616168	C2 19920312	DE 3616168	A 19860514
2 Publications found.			
Add Selected Documents to Order		Display the Extended Patent Family	